LUBRICATING OIL COMPOSITION

Patent number:

JP2002338983

Publication date:

2002-11-27 BABA ZENJI

Inventor: Applicant:

SHOWA SHELL SEKIYU KK

Classification:

- international:

C10M169/04; C10M101/02; C10M105/04; C10M107/02; C10M129/40; C10M129/44; C10M129/58; C10M129/93; C10M129/95; C10M133/06; C10M135/26; C10M137/02;

C10M137/10

- european:

Application number: JP20010142228 20010511

Priority number(s):

Also published as:



WO02092735 (A1) EP1385926 (A1)

Abstract of JP2002338983

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ashless lubricating oil composition which does not contain a metal and exhibits excellent extreme-pressure properties and corrosion- proofing properties even under severe lubricating conditions from both the viewpoints of lubricating properties and rust-preventing properties of a lubricating oil.

SOLUTION: This lubricating oil composition is prepared by compounding (I) 100 pts.wt. lube base oil with (II) 0.001-0.5 pt.wt. carboxylic acid-base or carboxylic ester-base rust-preventive and (III)0.001-0.2 pt.wt. at least one amine selected from the group consisting of alkylamines represented by the formula (1): (R<1>)n NH3-n and N-alkyl-polyalkylenediamines represented by formula (2): R<2> NH(CH2)m NH2.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-338983 (P2002-338983A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	記号 F I					テーマコード(参考)		
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04					4H104		
101/02		1	01/02						
105/04		1	05/04						
107/02		1	07/02						
129/40		129/40							
	審査請求	未請求 請求	項の数5	OL	(全	9 頁)	最終頁に続く		
(21)出願番号	特願2001-142228(P2001-142228)	(71)出願人	000186	913					
			昭和シ	ェル石	油株	式会社			
(22)出願日	平成13年5月11日(2001.5.11)	東京都港区台場二丁目3番2号					2号·		
		(72)発明者 馬場 善治							
			東京都	港区台	場2	丁目3番	2号 昭和シェ		
		ル石油株式会社内							
		(74)代理人 100094466							
			弁理士	左 友松	英	矿(外	1名)		
							最終頁に続く		
		1							

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57)【要約】

【課題】 潤滑油の潤滑性能と防錆性能の両面から、過酷な潤滑条件下でも優れた極圧性能を維持し、且つ優れた防錆性を有する金属を含まない無灰系潤滑油組成物の提供。

【解決手段】 (1)潤滑油基油100重量部に

(II)カルボン酸系またはカルボン酸エステル系防錆剤 0.001~0.5重量部と、

(III)(A)下式一般式(1)

【化1】(R^1)_nNH_{3-n} (1

で示されるアルキルアミン類および(B)下記一般式

(2)

【化2】 R^2 NH (CH_2) $_m$ NH $_2$ (2)

で示されるN-アルキルポリアルキレンジアミンよりなる群から選ばれた少なくとも1種のアミン類0.001

 \sim 0.2重量部を含有させたことを特徴とする潤滑油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)潤滑油基油100重量部に

(II)カルボン酸系またはカルボン酸エステル系防錆剤

(R¹)_nNH_{3-n}

(式中、R1 は炭素数12~30の直鎖の飽和または不 飽和のアルキル基であり、nは1または2の整数であ る。) で示されるアルキルアミン類および(B) 下記一 $R^2 NH (CH_2)_m NH_2$

(式中、R2は炭素数12~30の直鎖の飽和または不 飽和のアルキル基であり、mは2~5の整数である。) で示されるN-アルキルポリアルキレンジアミンよりな る群から選ばれた少なくとも1種のアミン類0.001

(式中、R3は炭素数3~8の分岐アルキル基、R4は 水素原子および炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル 基よりなる群から選ばれた基である。) で示されるβ-ジチオフォスホリルプロピオン酸0.001~0.5重 $S=P(O-ph-R^5)_3$

(式中、phはフェニル基、R5 は水素または炭素数1 ~9の直鎖または分岐のアルキル基である。)で示され るトリアリールフォスフォロチオエート0.05~5重 量部を含有させた請求項1または2記載の潤滑油組成

$$O = P (OR6)_{3-r} (OH)_{r}$$

(式中、R6 は炭素数3~13の直鎖または分岐のアル キル基であり、rは1または2の整数である。)で示さ れる酸性りん酸エステル0.01~0.5重量部を含有 させた請求項1~3いずれか記載の潤滑油組成物。

【請求項5】 前記潤滑油基油が、動粘度2~680 m m² / s (40℃)、全硫黄分0~1重量%、全窒素分 0~100ppm、アニリン点80~130℃を示す石 油系および/または合成炭化水素系である請求項1~4 いずれか記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、水や海水の混入す る過酷な使用環境下で優れた防錆性を有するとともに、 各種機器に対して耐腐食性と潤滑性の両面でも優れた特 性を示す潤滑油組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】潤滑油には、水や海水の混入に際し機械 部品を錆から守るため防錆剤が添加されている。一般 に、防錆剤は金属表面に防錆皮膜を形成して金属と水と の直接接触を妨げて錆の発生を抑制するために金属表面 への強い吸着性をもっている。一方、機械装置が高速 化、高荷重、高効率化されるに伴って装置の摩擦面は過 酷な条件に晒されて潤滑油膜の破断による摩擦面の焼き 付きが発生しやすくなっている。このため過酷な条件で 使用される潤滑油には摩擦面間の凝着を防止するため摩 擦面で金属表面と反応して潤滑性を維持する極圧剤が適 量添加されている。ところが、防錆剤の配合は摩擦面で 0.001~0.5重量部と、 (III)(A)下式一般式(1)

【化1】

(1)

般式(2)

【化2】

(2)

~0.2重量部を含有させたことを特徴とする潤滑油組 成物。

【請求項2】 極圧剤として下記一般式(3)

【化3】

 $S=P(-O-R^3)_2$ SCH₂ CH(R⁴) COOH (3)

> 量部を含有させた請求項1記載の潤滑油組成物。 【請求項3】 極圧剤として下記一般式(4)

【化4】

(4)

【請求項4】 極圧剤として下記一般式(5) 【化5】

(5)

の極圧剤と金属表面との反応を阻害して極圧添加剤の効 果を大きく損なうことが知られている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的 は、潤滑油の潤滑性能と防錆性能の両面から、過酷な潤 滑条件下でも優れた極圧性能を維持し、且つ優れた防錆 性を有する金属を含まない無灰系潤滑油組成物を提供す る点にある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者は前記従来の防 錆剤による極圧剤の効果低減の欠点を解消するため鋭意 研究を進めた結果、防錆剤と特定のアルキルアミン類を 組み合わせることにより防錆剤の添加量を大幅に低減 し、その結果、防錆剤による極圧性能の低下を最小限に 抑制できることを見出し、本発明を完成するに至ったも のである。

【0005】本発明の概要は、(I)鉱油系および/ま たは合成炭化水素系を含む潤滑油基油と(II)カルボン 酸系防錆剤またはカルボン酸エステル系防錆剤と(II 1) 特定のアルキルアミンからなる潤滑油組成物におい て、(III)のアルキルアミン類が、1級もしくは2級 のアルキルアミンもしくはN-アルキルポリアルキレン ジアミンで構成されてなることを特徴とする潤滑油組成 物である。

【0006】すなわち、本発明の第1は、

- (1) 潤滑油基油100重量部に
- (II)カルボン酸系またはカルボン酸エステル系防錆剤

0.001~0.5重量部と、 (III)(A)下式一般式(1)

 $(R¹)_n NH_{3-n}$

(式中、R1 は炭素数12~30の直鎖の飽和または不 飽和のアルキル基であり、nは1または2の整数であ る。) で示されるアルキルアミン類および(B)下記一 $R^2 NH (CH_2)_m NH_2$

(式中、R2は炭素数12~30の直鎖の飽和または不 飽和のアルキル基であり、mは2~5の整数である。) で示されるN-アルキルポリアルキレンジアミンよりな る群から選ばれた少なくとも1種のアミン類0.001

 $S=P(-O-R^3)_2SCH_2CH(R^4)COOH$

(式中、R3は炭素数3~8の分岐アルキル基、R4は 水素原子および炭素数1~4の直鎖または分岐アルキル 基よりなる群から選ばれた基である。)で示されるβ-ジチオフォスホリルプロピオン酸0.001~0.5重

 $S=P(O-ph-R^5)_3$

(式中、phはフェニル基、R5 は水素または炭素数1 ~9の直鎖または分岐のアルキル基である。) で示され るトリアリールフォスフォロチオエート0.05~5重 量部を含有させた請求項1または2記載の潤滑油組成物

 $O = P (OR6)_{3-r} (OH)_{r}$

(式中、R6は炭素数3~13の直鎖または分岐のアル キル基であり、rは1または2の整数である。)で示さ れる酸性りん酸エステル0.01~0.5重量部を含有 させた請求項1~3いずれか記載の潤滑油組成物に関す る。本発明の第5は、前記潤滑油基油が、動粘度2~6 80mm² /s (40°)、全硫黄分0~1重量%、全 窒素分0~100ppm、アニリン点80~130℃を 示す石油系および/または合成炭化水素系である請求項 1~4いずれか記載の潤滑油組成物に関する。

【0007】本発明の潤滑油組成物を構成する潤滑油基 油成分は、石油系および/または合成炭化水素系を含む ものであれば特に制限を受けるものではないが、動粘度 は2~680mm²/s(40°)、好ましくは5~3 20mm²/s(40°)、とくに好ましくは8~22 Omm²/s (40℃)、全硫黄分(重量%)は0~1 %、好ましくは0~0.3%、全窒素分(重量ppm) は0~100ppm、好ましくは0~30ppm、アニ リン点は80~130°C、好ましくは100~125°C の物性値を示すものが好ましい。

【0008】本発明で使用される石油系潤滑油基油は、 溶剤精製基油、水素化精製基油、高度水素化分解基油な どの単独あるいは混合物である。高度水素化分解基油と は、溶剤脱蝋によって分離される素蝋(スラックワック ス)を原料として、これを触媒下の水添分解(接触分 解)により直鎖パラフィンを分岐パラフィンに異性化す ることで得られる粘度指数130以上(典型的には14 5~155)を有する潤滑油基油、もしくは、天然ガス (メタン等)のガス化プロセス(部分酸化)によって得 【化6】

(1)

般式(2) 【化7】

(2)

~0.2重量部を含有させたことを特徴とする潤滑油組 成物に関する。本発明の第2は、極圧剤として下記一般 式(3)

【化8】

(3)

量部を含有させた請求項1記載の潤滑油組成物に関す る。本発明の第3は、極圧剤として下記一般式(4) 【化9】

(4)

に関する。本発明の第4は、極圧剤として下記一般式 (5)

【化10】

(5)

られる水素と一酸化炭素を原料としてフィッシャートロ プシュ重合によって得られる重質直鎖パラフィンとし、 これを前述と同様の接触分解異性化することで得られる 粘度指数130以上(典型的には145~155)を有 する潤滑油基油である。

【0009】また、本発明で使用される合成炭化水素系 基油は、炭素数3~15、好ましくは4~12の範囲 の、直鎖状あるいは分岐のオレフィン系炭化水素から選 択されたモノマーの単独重合または共重合により得られ るオレフィンオリゴマーであることができる。

【0010】本発明において、石油系潤滑油基油と合成 炭化水素系基油はそれぞれ単独にあるいは混合して使用 することができる。

【0011】本発明で使用される カルボン酸系または カルボン酸エステル系防錆剤は、防錆剤分子中にカルボ ン酸またはカルボン酸エステル基を有するもので、一般 に潤滑油に広く使用される公知のものである。具体的に は、炭素数8~30のモノカルボン酸類、アルキルまた はアルケニルこはく酸およびその部分エステル類、炭素 数12~30のヒドロキシ脂肪酸およびその誘導体類、 炭素数8~24のサルコシンおよびその誘導体、アミノ 酸およびその誘導体、ナフテン酸およびその誘導体、ラ ノリン脂肪酸、メルカプト脂肪酸類、酸化パラフィン類 などがある。一層具体的な化合物名を下記に示す。

【0012】モノカルボン酸類(C8~30)の例 カプリル酸、ペラゴン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラ ウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン 酸、アラキン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、

メリシン酸、オレイン酸、ドコサン酸、エルカ酸、エイコセン酸、牛脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、リノール酸、リノレイン酸、トール油脂肪酸、12ヒドロキシステアリン酸、ラウリルサルコシン酸、ミリスチルサルコシン酸、パルミチルサルコシン酸、ステアリルサルコシン酸、オレイルサルコシン、アルキル化(C8~20)フェノキシ酢酸、ラノリン脂肪酸、C8~24のメルカプト脂肪酸など。

【0013】多価カルボン酸の例

CAS番号27859-58-1で示されるアルケニル (C20~100) こはく酸およびその部分エステル、 ダイマー酸、下記構造を有するN-アシル-N-アルコ キシアルキル アスパラギン酸エステル類 (USP 5275749)、CAS番号68906-34-3の化 合物など。

【化11】

$$\begin{array}{c}
R^{9} \\
R^{7}R^{8}N-C-COOR^{12} \\
R^{10}-C-COOR^{13} \\
R^{11}
\end{array}$$

(式中、 R^7 、 R^8 は水素、 $C1\sim30$ のアルキル基、 $C1\sim30$ のアシル基および酸化アルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^9\sim R^{1/3}$ は水素、および $C1\sim30$ のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

【0014】前記一般式(1)で示されるアルキルアミ ン類のうち、1級アミン類の例としては、ラウリルアミ ン、ココナットアミン、n-トリデシルアミン、ミリス チルアミン、n-ペンタデシルアミン、パルミチルアミ ン、n-ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、n-ノナデシルアミン、n-エイコシルアミン、n-ヘンエ イコシルアミン、n-ドコシルアミン、n-トリコシル アミン、nーペンタコシルアミン、オレイルアミン、牛 脂アミン、水素化牛脂アミン、大豆アミン等が挙げられ る。また2級アミン類の例としては、ジラウリルアミ ン、ジココナットアミン、ジnートリデシルアミン、ジ ミリスチルアミン、ジnーペンタデシルアミン、ジパル ミチルアミン、ジnーヘプタデシルアミン、ジステアリ ルアミン、ジェーノナデシルアミン、ジェーエイコシル アミン、ジnーヘンエイコシルアミン、ジnードコシル アミン、ジnートリコシルアミン、ジnーペンタコシル アミン、ジオレイルアミン、ジ牛脂アミン、ジ水素化牛 脂アミン、ジ大豆アミン等が挙げられる。

【0015】前記一般式(2)で示されるN-アルキルポリアルキレンジアミンの例としては、ラウリルエチレンジアミン、ココナットエチレンジアミン、n-トリデシルエチレンジアミン、ミリスチルエチレンジアミン、n-ペンタデシルエチレンジアミン、パルミチルエチレ

ンジアミン、n-ヘプタデシルエチレンジアミン、ステ アリルエチレンジアミン、n-ノナデシルエチレンジア ミン、n-エイコシルエチレンジアミン、n-ヘンエイ コシルエチレンジアミン、nードコシルエチレンジアミ ン、nートリコシルエチレンジアミン、nーペンタコシ ルエチレンジアミン、オレイルエチレンジアミン、牛脂 エチレンジアミン、水素化牛脂エチレンジアミン、大豆 エチレンジアミン等のエチレンジアミン類;ラウリルプ ロピレンジアミン、ココナットプロピレンジアミン、n ートリデシルプロピレンジアミン、ミリスチルプロピレ ンジアミン、nーペンタデシルプロピレンジアミン、パ ルミチルプロピレンジアミン、n-ヘプタデシルプロピ レンジアミン、ステアリルプロピレンジアミン、n-/ ナデシルプロピレンジアミン、n-エイコシルプロピレ ンジアミン、nーヘンエイコシルプロピレンジアミン、 n-ドコシルプロピレンジアミン、n-トリコシルプロ ピレンジアミン、nーペンタコシルプロピレンジアミ ン、オレイルプロピレンジアミン、牛脂プロピレンジア ミン、水素化牛脂プロピレンジアミン、大豆プロピレン ジミン等のプロピレンジアミン類: ラウリルブチレンジ アミン、ココナットブチレンジアミン、nートリデシル ブチレンジアミン、ミリスチルブチレンジアミン、n-ペンタデシルブチレンジアミン、パルミチルブチレンジ アミン、n-ヘプタデシルブチレンジアミン、ステアリ ルブチレンジアミン、n-ノナデシルブチレンジアミ ン、n-エイコシルブチレンジアミン、n-ヘンエイコ シルブチレンジアミン、nードコシルブチレンジアミ ン、nートリコシルブチレンジアミン、nーペンタコシ ルブチレンジアミン、オレイルブチレンジアミン、牛脂 ブチレンジアミン、水素化牛脂ブチレンジアミン、大豆 ブチレンジアミン等のブチレンジアミン類: ラウリルペ ンチレンジアミン、ココナットペンチレンジアミン、ミ リスチルペンチレンジアミン、パルミチルペンチレンジ アミン、ステアリルペンチレンジアミン、オレイルペン チレンジアミン、牛脂ペンチレンジアミン、水素化牛脂 ペンチレンジアミン、大豆ペンチレンジアミン等のペン チレンジアミン類などが挙げられる。

【0016】本発明では前記の必須成分のほかに更に性能を向上させるため、必要に応じて通常使用される種々の追加的添加剤が適宜使用できる。これらには、酸化防止剤、金属不活性剤、極圧剤、消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤、防錆剤、抗乳化剤等の公知の潤滑油添加剤を添加することができる。

【0017】アミン系酸化防止剤としては、p, p´ージオクチルージフェニルアミン(精工化学社製: ノンフレックスOD-3)、p, p´ージーαーメチルベンジルージフェニルアミン、N-pーブチルフェニルーN-p´ーオクチルフェニルアミンなどのジアルキルージフェニルアミン類; モノーセーブチルジフェニルアミン、モノオクチルジフェニルアミンなどのモノアルキルジフ

ェニルアミン類; ジ(2,4-ジエチルフェニル) アミン、ジ(2-エチルー4ーノニルフェニル) アミンなどのビス(ジアルキルフェニル) アミン類; オクチルフェニルー1ーナフチルアミン、Nーtードデシルフェニルー1ーナフチルアミンなどのアルキルフェニルー1ーナフチルアミン類; 1ーナフチルアミン、フェニルー1ーナフチルアミン、Nーオクチルアミン、Nーオクチルアミンなどのアリールーナフチルアミン類、N,N'ージイソプロピルーpーフェニレンジアミン、N,N'ージフェニルーpーフェニレンジアミンなどのフェニレンジアミンなどのフェニレンジアミンなどのフェニレンジアミン類; フェノチアジン(保土谷化学社製: Phenothiazine)、3,7ージオクチルフェノチアジンなどのフェノチアジン類などが挙げられる。

【0018】硫黄系酸化防止剤としては、ジドデシルサ ルファイド、ジオクタデシルサルファイドなどのジアル キルサルファイド類;ジドデシルチオジプロピオネー ト、ジオクタデシルチオジプロピオネート、ジミリスチ ルチオジプロピオネート、ドデシルオクタデシルチオジ プロピオネートなどのチオジプロピオン酸エステル類; 2-メルカプトベンゾイミダゾールなどが挙げられる。 【0019】フェノール系酸化防止剤としては、2-t ーブチルフェノール、2-t-ブチル-4-メチルフェ ノール、2-t-ブチル-5-メチルフェノール、2, 4-ジ-t-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6 -t-ブチルフェノール、2-t-ブチル-4-メトキ シフェノール、3-t-ブチル-4-メトキシフェノー ル、2,5-ジーt-ブチルヒドロキノン(川口化学社 製:アンテージDBH)、2,6-ジーt-ブチルフェ ノール、2,6ージーセーブチルー4ーメチルフェノー ル、2,6-ジーセーブチルー4-エチルフェノールな どの2.6-ジーt-ブチルー4-アルキルフェノール 類:2,6-ジーt-ブチル-4-メトキシフェノー ル、2、6-ジーセーブチルー4-エトキシフェノール などの2,6-ジーセーブチルー4-アルコキシフェノ ール類;3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベン ジルメルカプトーオクチルアセテート、nーオクタデシ ェニル)プロピオネート(吉富製薬社製:ヨシノックス SS) $n-\tilde{r}$ \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} \tilde{r} ルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、21-エチルヘキシルー3-(3,5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのアルキルー 3-(3,5-ジーセーブチル-4-ヒドロキシフェニ ル) プロピオネート類; 2, 6-ジ-t-ブチル-α-ジメチルアミノーpークレゾール、2,2'ーメチレン ビス (4-メチルー6-t-ブチルフェノール) (川口 化学社製:アンテージW-400)、2,2′-メチレ ンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(川 口化学社製:アンテージW-500)などの2,2´-メチレンビス (4-アルキル-6-t-ブチルフェノー ル) 類: 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6t-ブチルフェノール) (川口化学社製:アンテージW -300), 4, 4'-x+v+v+c2, 6-y-tーブチルフェノール) (シェル・ジャパン社製: Ion ox 220AH) $(4, 4' - \forall x)(2, 6 - \vec{y} - t)$ ーブチルフェノール)、2,2-(ジ-p-ヒドロキシ フェニル) プロパン (シェル・ジャパン社製: ビスフェ ノールA)、2,2-ビス(3,5-ジーtーブチルー 4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-シクロ ヘキシリデンビス(2,6-t-ブチルフェノール)、 ヘキサメチレングリコールビス[3-(3,5-ジーt ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート] (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: Irgan ox L109)、トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニ ル)プロピオネート](吉富製薬社製:トミノックス 917)、2,2'ーチオー[ジエチルー3-(3,5 ージーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオ ネート] (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: I rganox L115)、3, 9-ビス{1, 1-ジ メチルー2- [3 – (3 – t – ブチルー4 – ヒドロキシ -5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル} 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウン デカン(住友化学:スミライザーGA80)、4,4[′] -チオビス (3-メチル-6-t-ブチルフェノール) (川口化学社製:アンテージRC)、2,2′ーチオビ ス(4,6-ジーt-ブチルーレゾルシン)などのビス フェノール類; テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジー t ーブチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロピオネ ート] メタン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社 製: Irganox L101)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシー5-t-ブチルフェニ ル) ブタン(吉富製薬社製:ヨシノックス 930)、 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5 -ジ-t-ブチル-4-Lドロキシベンジル) ベンゼン (シェル・ジャパン社製: Ionox 330)、ビス - [3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエス テル、2-(3',5'-ジーt-ブチル-4-ヒドロ キシフェニル)メチルー4ー(2", 4"ージーセーブ チルー3"ーヒドロキシフェニル)メチルー6ーセーブ チルフェノール、2,6ービス(2'-ヒドロキシー 3′-t-ブチル-5′-メチル-ベンジル)-4-メ チルフェノールなどのポリフェノール類:p-t-ブチ ルフェノールとホルムアルデヒドの縮合体、p-t-ブ チルフェノールとアセトアルデヒドの縮合体などのフェ ノールアルデヒド縮合体などが挙げられる。

【0020】リン系酸化防止剤として、トリフェニルフ

ォスファイト、トリクレジルフォスファイトなどのトリアリールフォスファイト類、トリオクタデシルフォスファイト、トリデシルフォスファイトなどのトリアルキルフォスファイト類、トリドデシルトリチオフォスファイトなどが挙げられる。

【0021】これらの酸化防止剤は、基油100重量部に対して、0.01~2.0重量部の範囲で単独又は複数組み合わせて使用できる。

【0022】本発明の組成物と併用できる金属不活性剤 としては、ベンゾトリアゾール、4-メチルーベンゾト リアゾール、4-エチルーベンゾトリアゾールなどの4 ーアルキルーベンゾトリアゾール類;5-メチルーベン ゾトリアゾール、5ーエチルーベンゾトリアゾールなど の5-アルキルーベンゾトリアゾール、1-ジオクチル アミノメチルー2, 3-ベンゾトリアゾールなどの1-アルキルーベンゾトリアゾール類;1-ジオクチルアミ ノメチルー2,3-トルトリアゾールなどの1-アルキ ルートルトリアゾール類等のベンゾトリアゾール誘導 体:ベンゾイミダゾール、2-(オクチルジチオ)-ベ ンゾイミダゾール、2-(デシルジチオ)-ベンゾイミ ダゾール、2-(ドデシルジチオ)-ベンゾイミダゾー ルなどの2-(アルキルジチオ)-ベンゾイミダゾール 類;2-(オクチルジチオ)-トルイミダゾール、2-(デシルジチオ) -トルイミダゾール、2-(ドデシル ジチオ) -トルイミダゾールなどの2-(アルキルジチ オ)ートルイミダゾール類等のベンゾイミダゾール誘導 体;インダゾール、4-アルキル-インダゾール、5-アルキルーインダゾールなどのトルインダゾール類等の インダゾール誘導体:ベンゾチアゾール、2-メルカプ トベンゾチアゾール誘導体(千代田化学社製:チオライ トB-3100)、2-(ヘキシルジチオ)ベンゾチア ゾール、2-(オクチルジチオ)ベンゾチアゾールなど の2-(アルキルジチオ)ベンゾチアゾール類:2-(ヘキシルジチオ)トルチアゾール、2-(オクチルジ チオ)トルチアゾールなどの2-(アルキルジチオ)ト ルチアゾール類;2-(N,N-ジエチルジチオカルバ ミル) ベンゾチアゾール、2-(N, N-ジブチルジチ オカルバミル) -ベンゾチアゾール、2-(N, N-ジ ヘキシルジチオカルバミル) -ベンゾチアゾールなど2 - (N, N-ジアルキルジチオカルバミル) ベンゾチア ゾール類;2-(N,N-ジエチルジチオカルバミル) トルチアゾール、2-(N, N-ジブチルジチオカルバ ミル)トルチアゾール、2-(N, N-ジヘキシルジチ オカルバミル)トルチアゾールなどの2-(N, N-ジ アルキルジチオカルバミル)-トルゾチアゾール類等の ベンゾチアゾール誘導体:2-(オクチルジチオ)ベン ゾオキサゾール、2-(デシルジチオ)ベンゾオキサゾ ール、2-(ドデシルジチオ)ベンゾオキサゾールなど の2-(アルキルジチオ)-ベンゾオキサゾール類;2 - (オクチルジチオ)トルオキサゾール、2-(デシル

ジチオ)トルオキサゾール、2-(ドデシルジチオ)ト ルオキサゾールなどの2-(アルキルジチオ)トルオキ サゾール類等のベンゾオキサゾール誘導体:2.5-ビ ス(ヘプチルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、 $2, 5 - \forall \lambda (J - \lambda V) + \lambda (J - \lambda V) = 1, 3, 4 - \lambda V$ ゾール、2,5-ビス(ドデシルジチオ)-1,3,4 ーチアジアゾール、2,5-ビス(オクタデシルジチ (1, 3, 4-4)アゾールなどの2、5-ビス (アルキルジチオ) - 1, 3, 4 - チアジアゾール類: 5-ビス(N, N-ジエチルジチオカルバミル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(N, N-ジブチルジチオカルバミル)-1,3,4-チアジアゾ ール、2,5-ビス(N,N-ジオクチルジチオカルバ ミル)-1,3,4-チアジアゾールなどの2,5-ビ ス(N, N-ジアルキルジチオカルバミル)-1,3, 4-チアジアゾール類;2-N,N-ジブチルジチオカ ルバミルー5ーメルカプトー1,3,4ーチアジアゾー ル、2-N, N-ジオクチルジチオカルバミル-5-メ μ カプトー1,3,4ーチアジアゾールなどの2-N. N-ジアルキルジチオカルバミル-5-メルカプトー 1,3,4-チアジアゾール類等のチアジアゾール誘導 体;1-ジーオクチルアミノメチル-2,4-トリアゾ ールなどの1-アルキル-2,4-トリアゾール類等の トリアゾール誘導体などが挙げられる。

【0023】これらの金属不活性剤は、基油100重量 部に対して、0.01~0.5重量部の範囲で単独又は 複数組み合わせて使用できる。

【0024】消泡剤として使用されるものは、例えばジメチルポリシロキサン、ジエチルシリケート、フルオロシリコーン等のオルガノシリケート類、ポリアルキルアクリレート等の非シリコーン系消泡剤などが挙げられる。その添加量は、基油100重量部に対して、0.001~0.1重量部の範囲で単独又は複数組み合わせて使用できる。

【0025】粘度指数向上剤としては、例えばポリメタクリレート類やエチレンープロピレン共重合体、スチレンージエン共重合体などのオレフィンコポリマー類等の非分散型粘度指数向上剤や、これらに含窒素モノマーを共重合させた分散型粘度指数向上剤等が挙げられる。その添加量は、基油100重量部に対して、0.05~20重量部の範囲で単独又は複数組み合わせて使用できる。

【0026】流動点降下剤としては、例えばポリメタクリレート系のポリマーなどが挙げられる。その添加量は、基油100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲で使用できる。

【0027】清浄分散剤としては、例えば中性または塩 基性のアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金 属フェネート、アルカリ土類金属サリシレート等の金属 系清浄剤や、アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコ ハク酸エステルもしくはそのホウ素化合物、硫黄化合物等による変性品等の無灰分散剤等が挙げられる。その添加量は、基油100重量部に対して、0.01~1重量部の範囲で単独又は複数組み合わせて使用できる。

【0028】極圧剤としては、ジアルキルサルファイド、ジベンジルサルファイド、ジアルキルポリサルファイド、ジベンジルジサルファイド、アルキルメルカプタン、ジベンゾチオフェン、2、2、一ジチオビス(ベンゾチアゾール)等の硫黄系極圧剤;トリアルキルフォスフェート、トリアリールフォスフェート、トリアルキルフォスフォネート、トリアルキルフォスファイト、ジアルキルハイドロゼンフォスファイト等のリン系極圧剤;ジアルキルジチオりん酸亜鉛、ジアルキルジチオりん酸、トリアルキルジチオりん酸エステル、酸性チオりん酸、トリアルキルジチオりん酸エステル、酸性チオりん酸エステル、トリアルキルトリチオフォスファイト等のりん・硫黄系極圧剤が使用できる。これらの極圧剤は、基油100重量部に対して、0.1~2重量部の範囲で単独又は複数組み合わせて使用できる。

【0029】抗乳化剤としては、通常潤滑油添加剤として使用される公知のものが挙げられる。その添加量は、基油100重量部に対して、0.0005~0.5重量部の範囲で使用できる。

[0030]

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明

はこれらの実施例により何ら限定されるものでない。基油として40℃での動粘度が31mm²/s、粘度指数が107、硫黄分が5ppm以下、窒素分が1ppm以下、アニリン点が112℃の水素化精製基油に、表1に示す極圧剤と本発明の必須成分であるカルボン酸系、カルボン酸エステル系防錆剤とアミンを各種の濃度で配合して試料油を調整し、本発明の効果を防錆剤性能と極圧性能の両面から調べた。実施例および比較例における各種性能試験方法は下記に示すとおりである。

【0031】防錆試験

試料油の防錆性能を評価するため、ASTM D665 に準拠して、人工海水の存在下に60℃で24時間の防 錆試験を行い、試験後の鋼試験片に錆が発生するか否か を調べた。

【0032】FZG歯車試験

試料油の歯車装置に対する潤滑性能を評価するため、I SO/WD14635-1に準拠して、試験歯車Aを用いて、初期油温90℃、モータ回転数1450rpmの条件で各荷重段階毎に15分の運転を行い、荷重段階を増加させながら試験歯車の歯面に焼き付きが発生するまでの荷重段階を測定した。

【0033】実施例1~9、比較例1~9 これらの組成と試験結果を表1~3に示す。

[0034]

【表1】

実施例/比較例	比較例1	比较例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較何7
基油、重量%	99. 98	99, 93	99. 93	99. 94	99. 94	99. 94	99. 78
極圧剤、重量%							
3(o, oージイソブチルージチオフォスホリル)ー2				1			
ーメチループロピオン酸:	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02
トリフェニールフォスホロチオエート		_		-	_	-	_
イソブチル酸性りん酸エステル	_	-	_	-	-	- 1	_
カルボン酸、カルボン酸エステル系防錆剤成分、							
重量%				Ì			
ポリアルキレンこはく酸ハーフェステル (1)	-	-	0. 05	-	-	- 1	_
N-オレイル サルコシン酸 (2)	_	_ `	_	0. 04	-	-	-
ノニールフェノオキシ酢酸(3)	_	-	-	i –	0. 04	_	-
NーアシルーNーアルコキシアルキルアスパラギ		l	l				ļ
ン酸エステルA (4)	_	_	_	-	l –	0. 04	l –
N-アシル-N-アルコキシアルキルアスパラギ			l		1		
ン酸エステル日(5)	-	l –	-	_	-	-	0. 20
アミン成分、重量%			i				
ココナットアミン	-	0. 05	-	-	l –	1 -	-
オレイルアミン	i –	_	-	-	-	-	-
ジココナットアミン	-	_	 	_	-	-	l –
牛腊プロピレンジアミン	-	-	-	-	-	-	-
防鎖試験結果	銷発生	情発生	鎖なし	餅なし	錆なし	鎖なし	傾なし
FZG歯車試験結果 最小不合格荷重段階	>12	>12	8	- 8	8	9	9

実施例/比較例	比較例8	比較例9	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
基油、重量%	99. 35	99. 35	99. 95	99. 955		99. 955	
極圧剤、筆量%							
3(o, oージイソプチルージチオフォスホリル)ー2		1					
ーメチループロピオン酸:	-	-	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02
トリフェニールフォスホロチオエート	0. 50	0. 50		_		0.02	0.02
イソプチル酸性りん酸エステル	0.10	0. 10	l –	_	l _		_
カルボン酸、カルボン酸エステル系防錆剤成分、				· · · · · ·			
重量%	1						•
ポリアルキレンこはく酸ハーフエステル (1)	l –	_	0. 01				
N-オレイル サルコシン酸 (2)	_	l –	"-	0.005	_		
ノニールフェノオキシ酢酸 (3)	_	l –	l _	0.000	0. 01		_
NーアシルーNーアルコキシアルキルアスパラギ	i		l		0.01	-	_
ン酸エステル A (4)	0.05	l _		_	_	0. 005	
NーアシルーNーアルコキシアルキルアスパラギ			}		_	0.005	_
ン酸エステル B (5)	_		_	_		_	0. 05
アミン成分、重量%							0.00
ココナットアミン	_	0. 05	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 05
オレイルアミン	_ :	_	J. U.	0.02	0. 02	0.02	0.05
ジココナットアミン			_	_		-	_
牛脂プロピレンジアミン	_		_	_	_	-	
防貸試験結果	錆なし	銷売生	錆なし	錆なし	錆なし	錆なし	46.4-1
FZG歯草試験結果 最小不合格荷量段階	9	>12	11	11	10	>10	鎖なし

[0036]

【表3】

実施例/比較例	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
基油、重量%	99. 955		99. 955	99. 37
極圧剤、筆量%				
3(a, aージイソブチルージチオフォスホリル)ー2				
ーメチループロピオン酸:	0. 02	0. 02	0. 02	_
トリフェニールフォスホロチオエート	_	_	-	0. 50
イソプチル酸性りん酸エステル	l –	_		0. 10
カルボン酸、カルボン酸エステル系防錆剤成分。				0. 10
重量%	ľ			
ポリアルキレンこはく酸ハーフエステル (1)	-	_	_	_
Nーオレイル サルコシン酸 (2)	_	_	-	
ノニールフェノオキシ酢酸 (3)	_	_		_
NーアシルーNーアルコキシアルキルアスパラギ				_
ン酸エステル A (4)	0.005	0. 005	0, 006	0. 01
NーアシルーNーアルコキシアルキルアスパラギ	J. 444	0.000	0. 000	0. 01
ン酸エステル B (6)	_	_		_
アミン成分、重量%				
ココナットアミン	_ :	_	_	0. 02
オレイルアミン	0. 02		_	0.02
ジココナットアミン		0.03	_ :	_
牛脂プロピレンジアミン	_		0. 02	_
防錆試験結果	鎖なし	競なし	鉄なし	鎖なし
FZG歯車試験結果 最小不合格荷重段階	>12	>12	>12	>12

注)

- (1) ルーブリゾール社製 ルブリゾール859
- (2) チバ ペシャルティ ケミカルズ社製 サルコシ ルO
- (3) チバ スペシャルティ ケミカルズ社製 イルガ コア NPA
- (4) コロニアル ケミカル社製 コラコア 93 CAS No. 68906-34-3、27136-7 3-8
- (5) キング インダストー社製 K-CORR 10 0
- UP5275749 (Jan. 4. 1994) 記載の防 錆剤

【0037】比較例1と8は極圧剤のみの配合で歯車試験において良好な極圧性能を示すが、防錆剤とアミンが添加されていないので防錆試験では錆を発生させる。しかし、比較例3~8では、カルボン酸またはカルボン酸エステル系防錆剤が最小必要量添加されているため、防錆試験では錆の発生はなかったものの、防錆剤の添加によりFZG歯車試験で著しい耐荷重能の低下が生じることが分かる。また、比較例2と9はアミンのみが添加されて、カルボン酸またはカルボン酸エステル系防錆剤の配合がないため十分な防錆効果が得られない。実施例1~9では、本発明の必須成分であるカルボン酸またはカルボン酸エステル系防錆剤とアミンの相乗効果により大幅にカルボン酸またはカルボン酸エステル系防錆剤の必

要添加量を低減でき、防錆剤による極圧性能の低下を大幅に改善できる。

[0038]

【発明の効果】(1)本発明の潤滑油組成物は、環境や安全性の面から有害な金属をほとんどあるいは全く含有せず、かつ近年の産業機械の高速化、高圧化、コンパクト化、耐久性の向上に対応して、良好な防錆性能を維持してなお極圧性能を有する潤滑油組成物を提供すること

ができる。また、本発明によって防錆剤の添加量を低減 できるため、優れた性能を有する潤滑油組成物を安価に 提供できる。

(2)本発明の潤滑油組成物は、油圧作動油、歯車油、 圧縮機油、タービン油、軸受油として使用する防錆性能 と極圧性能を要求される潤滑油組成物として有用であ る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C10M 129/44		C 1 O M 129/44	
129/58		129/58	
129/93		129/93	
129/95		129/95	
133/06		133/06	
135/26		135/26	
137/02		137/02	
137/10		137/10	Z
// C10N 20:00		C 1 O N 20:00	Α
			Z
20:02		20:02	
30:06		30:06	
30:12		30:12	
40:00		40:00	A
40:02		40:02	
40:04		40:04	
40:08		40:08	
40:12		40:12	
40:30		40:30	

Fターム(参考) 4H104 BA02A BA07A BB17C BB19C BC05C BC09C BE02C BG14C BH02C BH06C CA01A CA16C DA02A EA02A EA04A EA21A LA03 LA06 PA01 PA02 PA05 PA07 PA09 PA20